

**Production of conjugated unsaturated fatty acid ester, e.g. linoleate ester for use in food,  
involves isomerizing unconjugated ester with anhydrous base, treatment with phosphoric acid  
and separation of precipitated salt**

**Patent Number : WO200322964**

*International patents classification : C07C-051/347 C07C-067/333 C11C-003/14 C07C-067/48 C07C-069/52 C07C-069/58 C07C-069/587*

**• Abstract :**

WO200322964 A NOVELTY - The production of conjugated unsaturated fatty acid esters comprises:

- (a) isomerizing unconjugated esters of 12-22C fatty acids with at least 2 double bonds and 1-5C alcohols by treatment with anhydrous base,
- (b) working up the conjugated ester up by treatment with phosphoric acid, and
- (c) separation of the precipitated phosphate salt from the mixture.

USE - For the production of conjugated unsaturated fatty acids and their esters, e.g. conjugated linoleate esters for use as food additives.

ADVANTAGE - Simplifies the isolation of conjugated fatty acid esters after isomerization, by preventing the formation of foam or emulsions without the use of solvents and without the formation of water/solvent mixtures. This method of work-up also gives a product of higher purity, i.e. with a lower acid number. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : WO200322964 A1 20030320 DW2003-28 C11C-003/14 Ger 14p \* AP: 2002WO-EP09584 20020828 DSNW: BR JP NO US DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE SK TR

**DE10143534** A1 20030327 DW2003-30 C07C-067/333

AP: 2001DE-1043534 20010906

EP1423492 A1 20040602 DW2004-36 C11C-003/14 Ger FD:

Based on WO200322964 AP: 2002EP-0797874 20020828;

2002WO-EP09584 20020828 DSR: AT BE BG CH CY CZ DE DK

EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

**US20040242909** A1 20041202 DW2004-81 C07C-

051/347 AP: 2002WO-EP09584 20020828; 2004US-0489017

20040308

Priority n° : 2001DE-1043534 20010906

Covered countries : 28

Publications count : 4

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (COGN-) COGNIS DEUT GMBH & CO KG  
(GIED/) GIEDE W

(HEID/) HEIDBREDER A

(STRU/) STRUBE A

(WEST/) WESTFECHTEL A

(ZAND/) ZANDER L

Inventor(s) : GIEDE W; HEIDBREDER A; STRUBE A;

WESTFECHTEL A; ZANDER L

**• Accession codes :**

Accession N° : 2003-290310 [28]

Sec. Acc. n° CPI : C2003-075549

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: D03-H01 D10-A E10-  
G02D4 E11-J

Derwent Classes : D13 D23 E17

Compound Numbers : 0089-84401-K 0089-

84401-P R01711-K R01711-V R01711-U

RA11YG-K RA11YG-V RA11YG-U

RA11YH-K RA11YH-V RA11YH-U

R01462-K R01462-V R01462-U

**• Update codes :**

Basic update code :2003-28

Equiv. update code :2003-30; 2004-36;  
2004-81

**Others :**

Technology Abstract

**TECHNOLOGY FOCUS**

**ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Esters:**

*The esters are alkyl linoleates, especially methyl or ethyl linoleate.*

*Preferred Base: The base is anhydrous alkali alcoholates, preferably potassium methanolate, ethanolate or tert.-butylate.*

*Preferred Method: Addition of glycerol between stages (a) and (b), with distillation of the alcohol formed by transesterification.*

**INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Acid:**  
*The acid is 85% phosphoric acid.*

Keyword Index Terms

[1] 0089-84401-CL; 0089-84401-PRD; 63-0-0-CL; 63-0-0-0-USE; 73-0-2-0-CL; 73-0-2-0-USE; 64-0-2-0-CL; 64-0-2-0-USE; 78-0-1-0-CL; 78-0-1-0-USE

UP4

2003-05

UE4

2003-05; 2004-06; 2004-12



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 101 43 534 A 1

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 07 C 67/333  
C 07 C 67/48  
C 07 C 69/58  
C 07 C 69/52

21 Aktenzeichen: 101 43 534.7  
22 Anmeldetag: 6. 9. 2001  
43 Offenlegungstag: 27. 3. 2003

DE 101 43 534 A 1

71 Anmelder:  
Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, 40589  
Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Zander, Lars, 40597 Düsseldorf, DE; Strube, Albert,  
41470 Neuss, DE; Heidbreder, Andreas, 42699  
Solvingen, DE; Westfechtel, Alfred, 40724 Hilden,  
DE; Giede, Wolfgang, 40764 Langenfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung von konjugierten Fettsäureestern

57 Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von konjugierten ungesättigten Fettsäureestern, bei dem man  
a) nicht konjugierte ungesättigte Fettsäureester mit 12 bis 22 C-Atomen und mindestens 2 Doppelbindungen im Fettsäureanteil und 1 bis 5 C-Atomen im Alkoholanteil mit starken wasserfreien Basen versetzt und dabei isomerisiert,  
b) die dabei erhaltenen konjugierten Fettsäureester mit Phosphorsäure versetzt und  
c) die dabei ausgefallenen Phosphatsalze vom Reaktionsgemisch abtrennt.

DE 101 43 534 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von konjugierten Fettsäureestern mit verbesserter Aufarbeitung des Reaktionsgemischs.

## Stand der Technik

[0002] Ungesättigte Fettsäuren stellen wichtige Bausteine natürlicher Fette da. Als einer der wichtigsten Vertreter ist hier die Linolsäure zu nennen, bei der es sich um eine C18-Säure mit zwei Doppelbindungen handelt. 1978 wurde von Forschern an der Universität von Wisconsin entdeckt, daß Isomere dieser Fettsäure, bei der die Doppelbindungen konjugiert vorliegen, besonders günstige Auswirkungen auf die Gesundheit haben. Diese isomeren Octadecadiensäuren werden in der wissenschaftlichen Literatur unter dem Begriff konjugierte Linolsäuren (Abkürzung: CLA) zusammengefaßt und haben in letzter Zeit zunehmend Beachtung gefunden. NUTRITION, VOL: 19/NR. 6 1995. Sie sind verantwortlich für eine Reduktion des Fettanteils im Gewebe und unterstützen den Muskelaufbau. Desweiteren sollen sie anticancerogen wirken und das Immunsystem anregen.

[0003] Konjugierte Linolsäuren finden sich als Bestandteile in verschiedenen Lebensmitteln. Ihre Hauptquelle sind die tierischen Lebensmittel, aber auch in Milch und Milchprodukten sind bedeutende CLA-Mengen enthalten. Des weiteren wurde in verschiedenen Ölen und Fetten CLA nachgewiesen, wobei die Konzentration in pflanzlichen Ölen bedeutend niedriger war als jene in tierischen Fetten. J. Food Compos. Anal. 5, 185-197 (1992).

[0004] Da der Gehalt dieser Lebensmittel stark schwanken kann, ist man daran interessiert, Nahrungsmitteln synthetisch hergestellte konjugierte Linolsäure zuzusetzen. Die EP 0 950 410 A1 offenbart ein Verfahren zur Isomerisierung von Linolsäure in Form eines stark linolsäurehaltigen Alkylesters mit einer starken Base, vorzugsweise mit Alkalikoholaten, in wasserfreiem Medium. Die Gewinnung der Alkylester erfolgt wie es im Buch von G. Dieckelmann und H. J. Heinz "The basics of industrial oleochemistry" (ISBN 3-89355-008-9) beschrieben ist

[0005] Die konjugierte Linolsäure oder der entsprechende Ester wird durch Neutralisation mittels Säure in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Dabei hat sich gezeigt, daß bei Durchführung der Isomerisierung an Estern eine höhere Ausbeute an konjugierter Linolsäure erhalten wird. Daher wird die Isomerisierung meist am Methylester unter Verwendung von Alkalimethanolaten durchgeführt. Nach der Zugabe von Wasser und Säure kommt es zu einer Phasentrennung, bei der der konjugierte Linolsäureester als organische Phase anfällt.

[0006] Bei dieser Aufarbeitung nach der Isomerisierung tritt jedoch meist das Problem auf, daß bei Zugabe von Wasser die bei der Reaktionsführung gebildeten Seifen eine eindeutige Phasentrennung verhindern, da eine Emulsion gebildet wird. Desweiteren wird die wäßrige Phase durch das freigesetzte Methanol verunreinigt, welches aus umwelttechnischen Aspekten aufwendig entfernt werden muß.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat nun darin bestanden, ein Verfahren zu entwickeln, das die Isolierung von konjugierten Alkylfettsäureestern nach der Isomerisierung vereinfacht. So soll verhindert werden, daß die Reaktionslösung stark schäumt oder Emulsionen bildet. Desweiteren soll der Einsatz von Lösungsmitteln beschränkt oder ganz vermieden werden, insbesondere sollen keine Wasser-Lösungsmittel-Gemische anfallen. Außerdem soll

die Reinheit der Endprodukte erhöht werden, d. h. Produkte mit niedrigerer Säurezahl sollen erhalten werden.

## Beschreibung der Erfindung

[0008] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von konjugierten ungesättigten Fettsäureestern, bei dem man

- a) nicht konjugierte ungesättigte Fettsäureester mit 12 bis 22 C-Atomen und mindestens 2 Doppelbindungen im Fettsäureanteil und 1 bis 5 C-Atomen im Alkoholanteil mit starken wasserfreien Basen versetzt und dabei isomerisiert,
- b) die dabei erhaltenen konjugierten Fettsäureester mit Phosphorsäure versetzt und
- c) die dabei ausgefallenen Phosphatsalze vom Reaktionsgemisch abtrennt.

[0009] Auf diese Weise tritt nach der Isomerisierung keine Esterspaltung auf. Desweiteren kann wegen der Abwesenheit von Wasser und Seifen in diesem Verfahren kein Zweiphasensystem entstehen, dessen Aufarbeitung aufgrund von Emulsionsbildung, d. h. fehlender Phasentrennung, erschwert wird.

[0010] Vorzugsweise setzt man Fettsäureester mit 16 bis 18 C-Atomen und mindestens 2 Doppelbindungen im Fettsäureanteil und 1 bis 5 C-Atomen im Alkoholanteil ein. Besonders bevorzugt setzt man als Fettsäureester Linolsäureester mit 1 bis 5 C-Atomen im Alkoholanteil ein. Von diesen Fettsäureestern sind Linolsäuremethylester und Linolsäureethylester besonders bevorzugt. Auch linolsäurehaltige Öle, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Sonnenblumenöl, Distelöl, Sojaöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Rüböl und Palmöl, können nach Überführung der freien Fettsäuren in die Ester mit Alkoholen mit 1 bis 5 C-Atomen als Ausgangsprodukt für die erfindungsgemäße Herstellung von konjugierten Fettsäureestern Verwendung finden.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Alkalikoholaten mit 1 bis 10 C-Atomen als Basen während der Isomerisierung verwendet. Bei Zusatz von Phosphorsäure fallen Alkaliphosphate aus der Reaktionslösung aus und können leicht abgetrennt werden. Der aus der Reaktion von Phosphorsäure mit Alkalikoholaten anfallende Alkohol kann in einfacher Weise unter Vakuum abdestilliert werden. Somit entstehen beim Herstellungsprozeß keine kontaminierten Lösungsmittel, die teuer zu entsorgen sind.

[0012] Als besonders bevorzugte Basen haben sich Kaliummethanolat, Kaliumethanolat oder Kalium-t-butylat erwiesen. Das bei Verwendung dieser beiden Basen nach Zusatz von Phosphorsäure gebildete Kaliumphosphat besitzt die günstigsten Fällungseigenschaften und führt zu einer fast vollständigen Entfernung der Kaliumionen aus der Reaktionsmischung. Die nach Zusatz von Phosphorsäure gebildeten Alkohole Methanol, Ethanol oder t-Butanol lassen sich schnell und ohne starke Schaumbildung abdestillieren.

[0013] Bevorzugt setzt man 85%ige Phosphorsäure bei der Fällung der Phosphatsalze ein, da auf diese Weise möglichst wenig Wasser in das Reaktionsgemisch eingebracht wird und die Phosphorsäure aufgrund ihrer hohen Viskosität noch handhabbar ist. Zur Begünstigung der Fällungsreaktion erhitzt man die Reaktionsmischung auf 40 bis 130°C, bevorzugt auf 80 bis 120°C und besonders bevorzugt auf 100 bis 120°C.

[0014] In einem weiteren bevorzugten Verfahren versetzt man Fettsäureester mit 12 bis 22 C-Atomen und mit mindestens zwei nichtkonjugierten Doppelbindungen im Fettsäure-

reanteil und 1 bis 5 C-Atomen im Alkoholananteil mit wasserfreien Basen, um die Fettsäureester zu isomerisieren, und tropft anschließend in die Reaktionslösung Glycerin ein. Die dabei erhaltenen konjugierten Fettsäuretriglyceride versetzt man mit Phosphorsäure und trennt die ausgefallenen Phosphatsalze vom Reaktionsgemisch ab.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

#### Herstellung von konjugiertem Sonnenblumenmethylester

[0015] 1200 g Sonnenblumenmethylester wurden vor der Konjugierung getrocknet und dann mit 24 g Kaliummethanolat versetzt. Die Temperatur wurde auf 130°C erhöht. Danach wurde für 2,5–3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz auf 110°C abgekühlt und vorsichtig mit 85%iger Phosphorsäure neutralisiert, wobei sich die Lösung von rotbraun zu gelb verfärbte. Die Temperatur wurde auf 120°C erhöht und für 30 min im Vakuum bei 120°C gerührt. Anfänglich wurde ein leichtes Schäumen beobachtet, das nach kurzer Zeit vreschwand. Das Produkt wurde auf 40°C abgekühlt und durch Filtration an Hyflow von den Kalium-Salzen befreit. Zusatz von 1% Ethoxyquin diente zur Stabilisierung. Der so erhaltene konjugierte Sonnenblumenmethylester wies eine Säurezahl von 8 auf (bestimmt nach ISO 660).

##### Beispiel 2

#### Herstellung von konjugiertem Sonnenblumenmethylester mit wäßriger Aufarbeitung

[0016] 443 g Sonnenblumenmethylester wurden mit 10 g 30%igem Kaliummethanolat versetzt. Die Mischung wurde 5 Stunden in einer geschlossenen Reaktionsapparatur bei 111 bis 115°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 100°C abgekühlt und mit 100 ml Wasser, dem 4 g Zitronensäure zugesetzt waren, versetzt.

[0017] Dabei schäumte die Reaktionslösung zuerst stark auf, danach bildete sich eine Emulsion aus, die keine vollständige Phasentrennung zuließ. Auf diese Weise konnte nur wenig konjugierter Sonnenblumenmethylester mit einer Säurezahl von 15 (bestimmt nach ISO 660) isoliert werden.

##### Beispiel 3

#### Herstellung von konjugierten Sonnenblumentriglyceriden

[0018] 265 g Sonnenblumenmethylester wurden vor der Konjugierung getrocknet und dann mit 5.3 g Kaliummethanolat versetzt. Die Temperatur wurde auf 130°C erhöht. Danach wurde für 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. In diese Lösung wurden 10 g Glycerin eingetropft und das freiwerdende Methanol im Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde der Ansatz auf 110°C abgekühlt und vorsichtig mit 85%iger Phosphorsäure neutralisiert, wobei sich die Lösung von rotbraun zu gelb verfärbte. Die Temperatur wurde auf 120°C erhöht und für 30 Minuten im Vakuum bei 120°C gerührt. Anfänglich wurde ein leichtes Schäumen beobachtet, das nach kurzer Zeit vreschwand. Das Produkt wurde auf 40°C abgekühlt und durch Filtration an Hyflow von den Kalium-Salzen befreit. Zusatz von 1% Ethoxyquin diente zur Stabilisierung.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von konjugierten ungesättigten Fettsäureestern, bei dem man
  - nicht konjugierte ungesättigte Fettsäureester mit 12 bis 22 C-Atomen und mindestens 2 Doppelbindungen im Fettsäureanteil und 1 bis 5 C-Atomen im Alkoholananteil mit wasserfreien Basen versetzt und dabei isomerisiert,
  - die dabei erhaltenen konjugierten Fettsäureester mit Phosphorsäure versetzt und
  - die dabei ausgefallenen Phosphatsalze vom Reaktionsgemisch abtrennt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fettsäureester Linolsäurealkylester einsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fettsäureester Linolsäuremethylester oder Linolsäureethylester einsetzt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserfreie Basen Alkalialkoholate einsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserfreie Base Kaliummethanolat, Kaliummethanolat oder Kalium-t-butylat einsetzt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Ausfällen der Phosphorsalze eine 85%ige Phosphorsäure einsetzt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen den Verfahrensschritten a) und b) Glycerin in die Reaktionslösung eintropft und den bei dieser Umesterung freiwerdenden Alkohol abdestilliert.

- Leerseite -